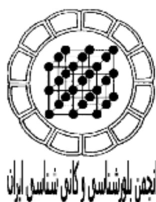
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۸، از صفحهٔ ۴۸۷ تا ۴۹۴



بررسی تجربی و نظری ویژگی‌های لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده شده با آلومینیم

طاهره محمودی*، مسعود منصوری

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، گروه فیزیک، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۳۰، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۲۳)

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید روی با ناخالصی آلومینیم به روش افشانه گرمایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای نشانده شدند. نخست ساختار بلوری لایه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد و سپس ویژگی‌های نوری آنها با استفاده از طیف عبوری بررسی گردید. افزون بر این، به منظور شناخت اثر ناخالصی آلومینیم بر ساختار الکترونی اکسید روی، ساختار نواری هر دو ماده اکسید روی و اکسید روی آلاییده با آلومینیم با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی محاسبه شد. نتایج بررسی‌ها نشانگر آن است که لایه‌ها باساختار ششگوشی ورتسایت به صورت بسبلور رشد کرده‌اند و اندازه بلورک‌ها در راستای (۰۰۲) برابر با ۲۵/۴۱ نانومتر و میزان گذردهی در ناحیه مرئی بیش از ۸۰ درصد است. همچنین انتقال انرژی فرمی به داخل نوار رسانش نشان می-دهد که آلومینیم در افزایش رسانش الکتریکی و تغییر آستانه گذردهی نوری لایه‌ها بسیار موثر است.

واژه‌های کلیدی: *اکسید روی؛ افشانه گرمایی؛ ناخالصی آلومینیم؛ نظریه تابعی چگالی.*

مقدمه

اکسید روی (ZnO) به دلیل ویژگی‌های نوری، ارزانی، غیر سمی بودن و سازگاری با محیط زیست مدتهاست که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. آلایش ZnO با عناصر فلزی چون Al، In و Ga باعث افزایش رسانش الکتریکی و افزایش شفافیت نوری آن در ناحیه مرئی می‌شود و قابلیت کاربرد آنرا به عنوان الکترود در قطعات اپتوالکترونیک و ابزارهای نوری، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و جاذب‌های شیمیایی بالا می‌برد [۱-۴].

روش‌های متنوعی برای ساخت لایه‌های نازک اکسید روی مورد استفاده قرار می‌گیرد که عموماً شامل واکنش‌های استات روی در یک محلول الکلی است که در مجاورت گرما صورت می‌گیرد. اغلب به منظور افزایش رسانش در اکسید روی آن را با عناصر فلزی گروه سوم جدول تناوبی گالیم، آلومینیم و یا ایندیوم آلایش می‌دهند که منجر به تزریق الکترون در نوار رسانش آن می‌شود [۵-۱۰]. این یون‌های فلزی به یکی از شکل‌های کلرید، نیترات و یا استات به محلول اضافه می‌شوند و در آخر به منظور کاهش بیشتر مقاومت الکتریکی عملیات گرمایی بر آن صورت می‌گیرد.

روش افشانه گرمایی یک روش ساده، ارزان و بی خطر است که بدون نیاز به خلا می‌تواند برای تهیه اکسیدهای شفاف رسانا بکار رود. در این روش، سرعت شار اسپری و دمای زیرسطحی زیر لایه‌ها هنگام اسپری در تعیین ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک بسیار موثرند.

در این پژوهش، اثر ناخالصی آلومینیم بر ساختار لایه‌های نازک اکسید روی که به روش افشانه گرمایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شده‌اند، بررسی می‌شود. همچنین ساختار الکترونی و نوارهای انرژی اکسید روی خالص و اکسید روی آلاییده با آلومینیم محاسبه، رسم و مقایسه می‌شوند.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۸۴۱۶۰۱۵-۰۵۱، نمابر: ۳۵۲۴۹۲۵۲-۰۵۱، پست الکترونیکی: mahmoodi@mshdiau.ac.ir

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]

روش بررسی

روش تجربی

لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیوم با روش افشانه گرمایی بر زیرلایه‌ی شیشه‌ای تمیز تهیه شدند. به منظور تهیه محلول مورد نیاز اسپری، ابتدا ۱۰۰ سی سی محلول ۰/۱ مولار استات روی دو آبه$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, MERCK 99% در آب دیونیزه حل شد و سپس ۱۰۰ سی سی متانول (CH_3COOH) به آرامی به آن اضافه گردید تا با انجام فرآیند هیدرولیز، $Zn(OH)_2$ تولید شود. در ادامه آلومینیوم کلراید شش آبه $(Al\ Cl_3.6H_2O$, MERCK,99%) به نسبت wt.% Al/Zn: ۱/۵ به آن اضافه شد. این درصد آلایش در مراجع به عنوان مناسبترین نسبت آلایش برای تولید لایه‌های نازک شفاف با ویژگی‌های برجسته‌ی نوری و الکتریکی گزارش شده است [۱۱-۱۳]. محلول به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد تا محلول شفاف و همگن جهت اسپری بر زیر لایه‌ی شیشه‌ای آماده شود. این محلول از طریق یک نازل و از فاصله‌ی ۳۲ سانتی متری از زیر لایه‌هایی که در دمای زیرسطحی ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارند با آهنگ ۱۰ ml/min اسپری شد. سرانجام لایه‌های نهشته شده به مدت دو ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و در جو محیط در کوره بازپخت شدند.

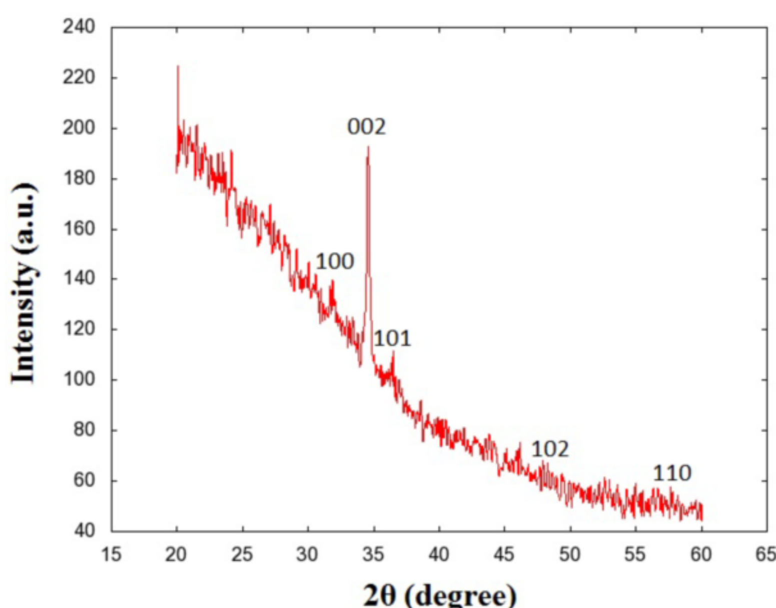
ساختار بلوری لایه‌های نازک تهیه شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴۰۵۹۸ آنگستروم در گستره θ 2 از ۲۰ تا ۶۰ درجه و با گام ۰/۰۱ درجه بررسی شدند. همچنین ویژگی‌های نوری آنها با استفاده از طیف سنج UV-vis (Perkin elmer) بررسی گردید.

نتایج ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی بازپخت شده در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانکه از شکل پیداست، صفحات (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۰۰۲) پراش داشته‌اند و شدیدترین قله پراش مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) است. از مقایسه‌ی موقعیت قله‌های پراش با کارت استاندارد JCPDS-36-1451 دیده می‌شود که نمونه دارای ساختار ششگوشی ورتسایت است. همچنین در طیف پراش هیچ قله‌ای مربوط به ناخالصی آلومینیوم دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد که اتم‌های آلومینیوم به خوبی در شبکه بلوری اکسید روی داخل شده‌اند.

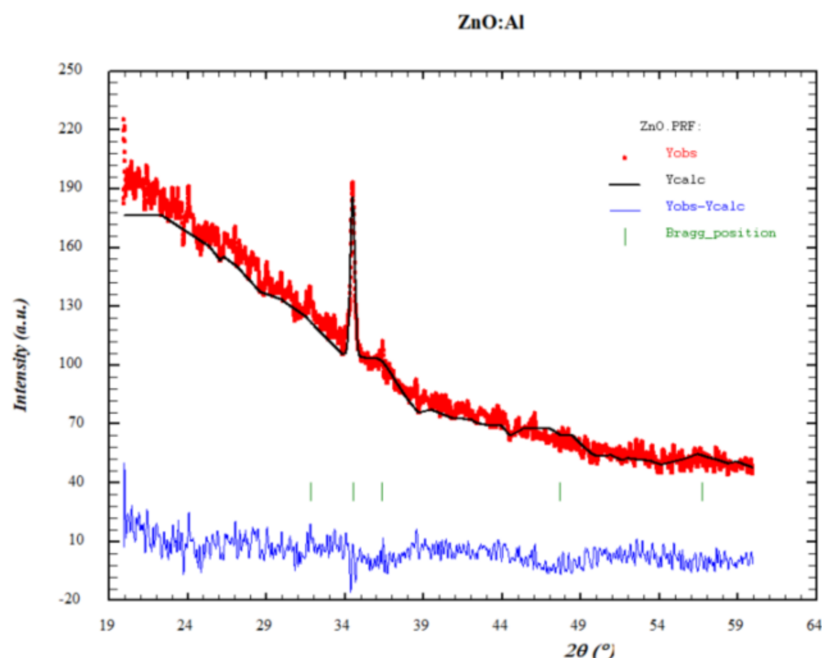
به منظور مشخصه‌یابی ساختاری، این طیف با استفاده از نرم افزار full-prof برازش داده شد و پارامترهای بلوری شامل فاصله بین صفحات و ثابت‌های شبکه محاسبه شدند. نمودار برازش داده شده در شکل ۲ آمده است. گفتنی است که نتایج از طیف پراش بر پایه دو رابطه به دست آمده‌اند. رابطه براگ فاصله‌ی بین صفحات را بدست می‌دهد:

$$2d_{hkl}Sin\,\theta = \lambda \qquad (۱)$$



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی ZnO:Al

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]



شکل ۲ نمودار برازش شده الگوی پراش پرتو ایکس لایه ی ZnO:Al.

که در آن θ زاویه‌ی پراش، λ طول موج پرتو ایکس و $d_{hkl}=\frac{d}{n}$ فاصله‌ی بین صفحات با مرتبه nام پراش است. رابطه زیر نیز میان شاخص‌های میلر (ℓ,k,h)، فاصله‌ی بین صفحات و ثابت‌های شبکه یا طول محورهای بلوری a و c در ساختار ششگوشی است:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

میانگین اندازه بلورک‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه دبای شرر بدست آورد:

$$D=\frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad (۳)$$

که β نیم پهنای قله پراش بر حسب رادیان و K مقداری ثابت برابر با ۰/۹ است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ گردآوری شده است. فاصله بین صفحات گزارش شده در مراجع نیز در جدول آورده شده است که چنانکه دیده می‌شود همخوانی بسیار خوبی با نتایج این پژوهش دارد. همچنین طول محورهای بلوری a و c به ترتیب برابر با Å ۳/۲۴۰۵ و Å ۵/۱۹۷۲ برآورد شد که بسیار نزدیک به نتایج کارهای دیگران [۱۴-۱۶] با مقادیر Å a = ۳/۲۴۱۶ و Å c = ۵ /۱۹۵۹ است.

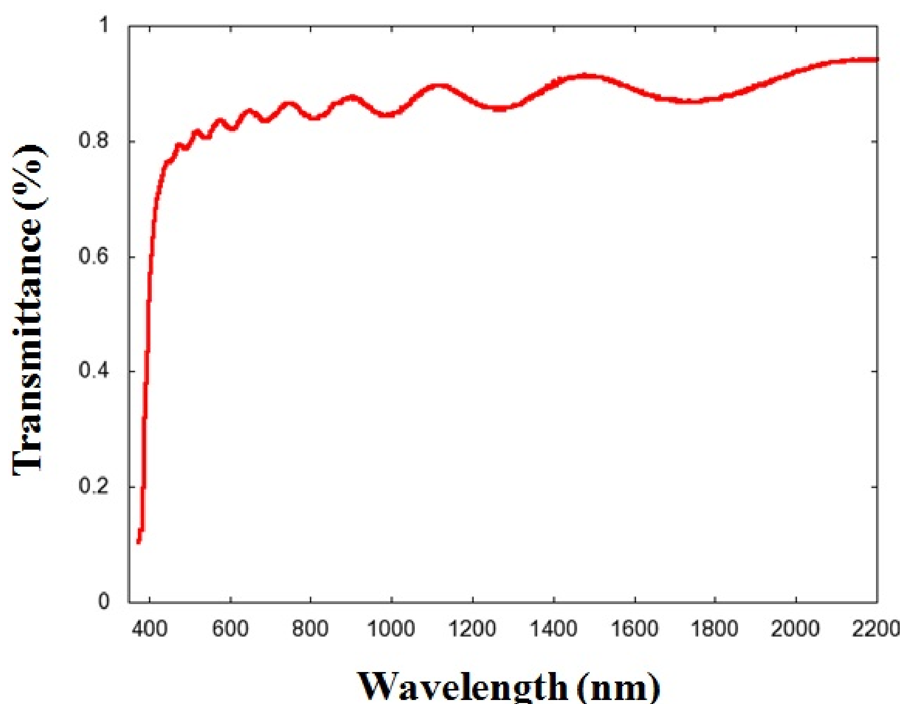
ویژگی‌های نوری

برای بررسی رفتار نوری نمونه‌های ZnO آلاییده با Al، طیف عبوری آنها با استفاده از طیف‌نگار UV-vis در گستره ۳۵۰ تا ۲۲۰۰ نانومتر تهیه شد که در شکل ۳ آورده شده است. دیده می‌شود که در لایه اکسید روی آلاییده با آلومینیم بالاترین گذردهی نوری از طول موج ۶۰۰ نانومتر با مقداری بیش از ۸۰ درصد آغاز می‌شود، بطوریکه در گستره فروسرخ میزان عبور به حدود ۹۰ درصد می‌رسد. در حالیکه آستانه گذردهی در لایه اکسید روی خالص در طول موج ۳۸۰ نانومتر گزارش شده است [۱۷]. این امر نشان می‌دهد که وجود ناخالصی آلومینیم در لایه اکسید روی منجر به افزایش طول موج آستانه گذردهی نوری می‌شود.

جدول ۱ اطلاعات برآمده از طیف XRD لایه ZnO:AL پارامترهای بلوری.

hkl	2 θ(degree)	FWHM (degree)	D (nm)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)[14]
002	34.5	0.342	25.41	2.5986	2.5980
101	36.34	1.695	5.15	2.4712	2.4705
100	31.8	0.764	11.3	2.8063	2.8074

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]



شکل ۳ طیف عبوری لایه ZnO:Al.

با استفاده از روش سوان-پل و تعیین پوش بالا و پایین طیف گذردهی و احتساب ضریب شکست ۱/۵ برای زیرلایه‌ی شیشه-ای، مقدار ضخامت لایه اکسید روی آلاییده با آلومینیم برابر با ۸۷۵ نانومتر محاسبه شد [۱۸].

گاف انرژی لایه نیز با به کارگیری رابطه میان ضریب جذب و انرژی‌های فوتونی برآورد شد:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \qquad (۴)$$

که در آن E_g گاف انرژی، $h\nu$ انرژی فوتون و α ضریب جذب است. بدین ترتیب با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^۲$ برحسب $h\nu$ و برون-یابی خطی اندازه گاف انرژی برآورد می‌شود. بر این اساس، نتایج برون‌یابی در شکل ۴ آمده است، اندازه گاف انرژی نمونه برابر با ۳/۳۴ الکترون ولت محاسبه شد. این مقدار در گستره‌ی نتایج گزارش شده‌ی پیشین است .

روش نظری

روش بررسی

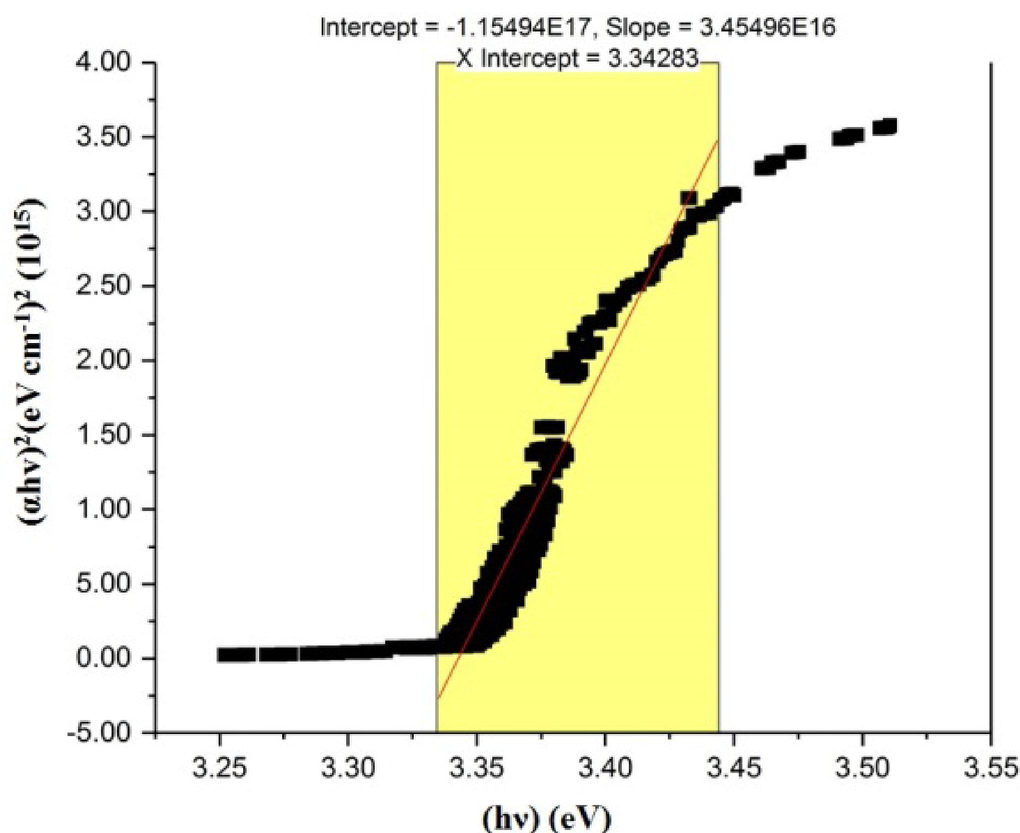
در ادامه به منظور بررسی اثر ناخالصی آلومینیوم در اکسید روی و شناخت تغییر رفتار نوری آن، ساختار نواری آن با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و بکارگیری کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو که بر پایه شیوه شبه پتانسیلی درحل معادلات کوهن -شم است، محاسبه شد [۱۹]. در این محاسبات از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای انرژی تبادلی-همبستگی و مقادیر همگرا شده انرژی قطع ۷۰ Ry ، تعداد ۷×۷×۷ نقطه k و میزان پهن‌شدگی ۰/۰۱ Ry استفاده شد تا انرژی کل با دقت $۱۰^{-۴}$ Ry تعیین گردد. سپس فرایند واهلش برای اکسید روی خالص و آلاییده با آلومینیم $Al_xZn_{1-x}O$ با x =۰/۲۵ انجام گرفت و ساختار نواری هر دو ماده محاسبه شد. شکل ۵ ابر یاخته اکسید روی خالص و همچنین آلاییده با آلومینیم را نشان می دهد.

نتایج محاسبات

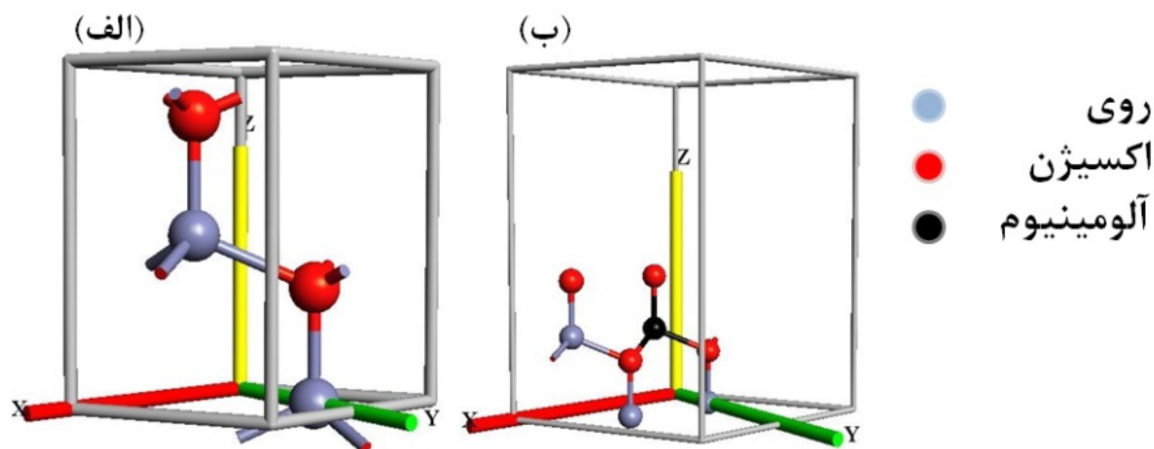
شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب ساختار نواری ZnO و $Al_{0.25}Zn_{0.75}O$ را در راستاهای با تقارن بالای شبکه وارون نشان می‌دهند. از بررسی ساختارنواری ZnO پیرامون انرژی فرمی دیده می‌شود که اکسید روی با ساختار ششگوشی نیمرساناست و درنقطه Γ دارای یک گاف مستقیم با اندازه 0.76 eV است که با نتایج محاسباتی گزارش شده پیشین همخوانی دارد [۲۰-۲۳]. گفتنی است که علت تفاوت این گاف

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]

نواری با مقادیر تجربی ناشی از خطای معمول DFT در برآورد گاف انرژی است. از بررسی ساختارنواری اکسید روی آلاییده با آلومینیم در شکل ۷ دیده می‌شود که افزایش آلومینیم باعث افزایش تعداد الکترون و انتقال انرژی فرمی به سوی نوار رسانش شده است و در نتیجه تعدادی الکترون به دستگاه بخشیده می‌شود که نه تنها رسانش الکتریکی آن را افزایش می‌دهد، بلکه حالت‌های الکترونی Al با حالت‌های الکترونی در نوار رسانش ZnO هیبرید شده و منجر به ایجاد گاف‌هایی در داخل نوار رسانش می‌شود که می تواند در تغییر رفتار نوری آن موثر باشد.

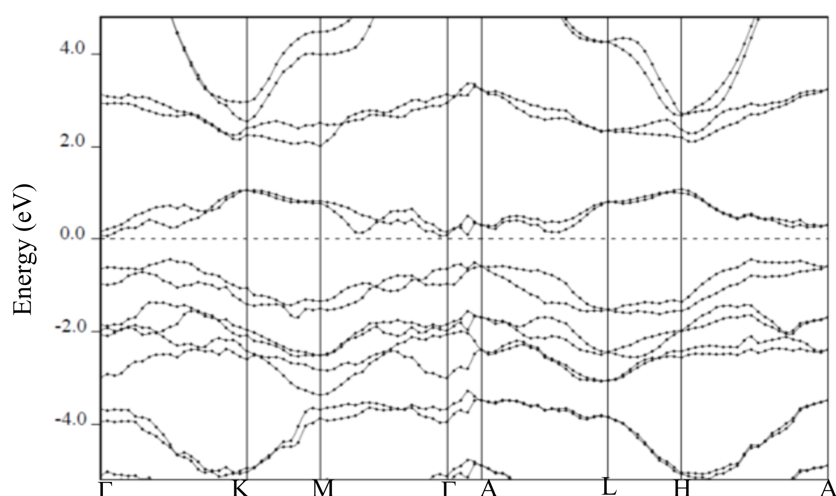


شکل ۴ نمودار تاک و برازش خطی و برون یابی اندازه گاف انرژی ZnO:Al.

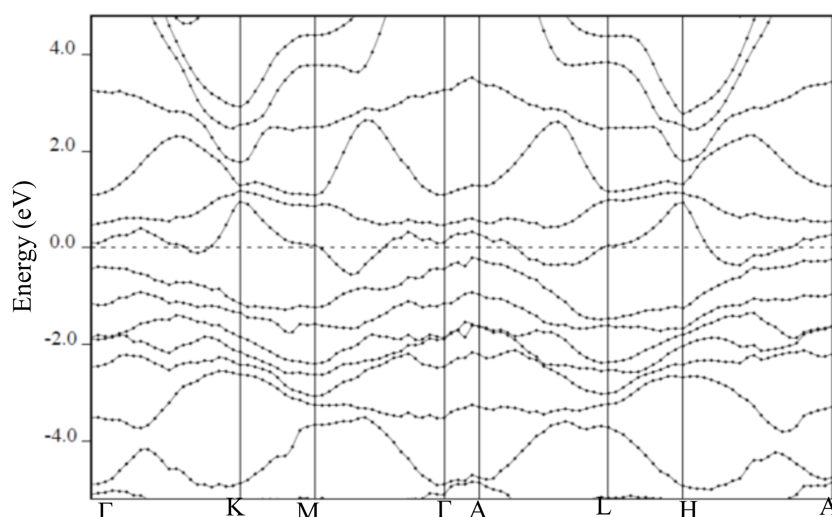


شکل ۵ ابر یاخته الف) ZnO و ب) ZnO:Al.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]



شکل ۶ ساختار نواری ZnO. انرژی فرمی در لبه نوار رسانش با خط چین مشخص شده است.



شکل ۷ ساختار نواری ZnO:Al. انرژی فرمی در مبدا با خط چین مشخص شده است. انتقال انرژی فرمی به داخل نوار رسانش مشهود است.

برداشت

در این پژوهش، اثر افزودن ناخالصی آلومینیم به اکسید روی به صورت تجربی و نظری بررسی شد. نتایج اندازه‌گیری‌های تجربی نشان می‌دهند که لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیم که به روش افشانه گرمایی تهیه شده‌اند دارای ساختار بلوری ششگوشی ورتسایت هستند که بیشتر در راستای صفحه‌ی (۰۰۲) با فاصله‌ی بین صفحات ۲٫۵۹۸۶ آنگستروم جهتگیری کرده‌اند. بالاترین میزان گذردهی نوری در نمونه‌های تهیه شده در طول موج‌های بالاتر از ۶۰۰ نانومتر روی می‌دهد و اندازه گاف انرژی آنها برابر با ۳٫۳۴ الکترون ولت است. نتایج محاسبه نظری ساختارنواری اکسید روی آلاییده با آلومینیم نشان می‌دهد که انرژی فرمی به داخل نوار رسانش منتقل شده و در نتیجه منجر به افزایش رسانش الکتریکی و تغییر رفتار نوری آن شده است.

مراجع

[1] A. Stadler, "*Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview*", Materials 5 (2012) 661-683..

[2] Naderi M., Zargarshoshtari M., Kazeminejad I., "*Investigation Of Precursor Solution Concentration Effect On Morphology And Optical Properties Of zinc oxide Nanorods For Polymer*

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.487]

oxide by ultrasonic spray pyrolysis", Current Applied Physics 12 (2012) S56-S58..

[11] S. Rozati, S. Akesteh, "*Characterization of ZnO: Al thin films obtained by spray pyrolysis technique*", Materials characterization 58 (2007) 319-322.

http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.05.012.

[12] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, Y.M. Kuwabara, Y. Koudriavstev, "*Effect of co-doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of aluminium and indium co-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*", Materials Science in Semiconductor Processing 47 (2016) 32-36..

[13] P. Sahay, R. Nath, "*Al-doped ZnO thin films as methanol sensors*", Sensors and Actuators B: Chemical 134 (2008) 654-659.

[14] S. Kumar, K. Asokan, R. K. Singh, S. Chatterjee, D. Kanjilal and A. K. Ghosh, ״Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations״,

RSC Adv. **4 (**2014) 62123

[15] S. Desgreniers, *"High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters",* Phys. Rev. B 58 (1998) 14102.

[16] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, "*Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressure",* Phys. Rev. B 53 (1996) 11425.

[17] C. Gumu, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe*, "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method"* J. optoelectronics and advanced materials 8(1) (2006) 299 - 303

[18] R. Swanepoel, "*Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*", Journal of Physics E: Scientific Instruments 16 (1983) 1214.

[19] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L.

Solar Cells Application" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25(4) (2018) 885-894

[3] A. Banerjee, K. Chattopadhyay, "*Electro-optical properties of all-oxide p-CuAlO2/n-ZnO: Al transparent heterojunction thin film diode fabricated on glass substrate*", Open Physics 6 (2008) 57-63.

[4] M. Grätzel, "*Dye-sensitized solar cells*", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 14 .۱۵۳-۵

http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1.

[5] Younesi M., Izadifar M., Ghazi M., Esmaeeli Ghodsi F., "*Influence Of Co And Fe Substitution On Optical And Structural Properties Of zinc oxide Thin Films*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19(3) (2011) 65-72

[6] Hasanpour A., Niyaeefar M., Asan M., Amighian J.,"*Preparation Of Fe3O4-ZnO Core - Shell Nanopowders And Comparison Of Their Magnetic And Optical Properties*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 20(4) (2012) 759-766

[7] Sarraf N., Hasanpour A., Hashemizadeh A., Akhoond A., "*Investigation Of Room Temperature Ferromagnetic Behavior In Mn Doped ZnO Nanoparticles*" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2) (2015) 383-388

[8] Zargar M., Pourmoghadam A., Farbod M., "*Fabrication And Study Of Structural, Optical And Magnetic Properties Of Zn1-xNixO Nanoparticles*" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24(2) (2016) 309-316

[9] R. Biswal, A. Maldonado, J. Vega-Pérez, D.R. Acosta, M. De La Luz Olvera, "*Indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic chemical spray technique, starting from zinc acetylacetonate and indium chloride*", Materials 7 (2014) 5038-5046.

[10] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang, "*Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive*

codoped ZnO”, Optics Communications (2012) 285(10) 2660-2664

[22] Osuch K., Lombardi E. B., Gebicki W., “*First principles study of ferromagnetism in Ti0.0625Zn0.9375O*”, Phys. Rev. B (2006) 73 (075202) 1.

[23] A.A. Mohamad, M.S. Hassan, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, F.W. Badrudin, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, "*First-principles calculation on electronic properties of zinc oxide by zinc–air system*", Journal of King Saud University-Engineering Sciences 29 (2017) 278-283.

Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "*QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*", Journal of physics: Condensed matter 21 (2009) 395502.

[20] Li L., Wang W., Liu H., Liu X., Song Q., Ren S., “*First Principles Calculations of Electronic Band Structure and Optical Properties of Cr-Doped ZnO”,* J. Phys. Chem. C (2009) 113 (19) 8460–8464, DOI: 10.1021/jp811507r

[21] Xie F., Yang P., LI P., Zhang L., “*First-principle study of optical properties of (N, Ga)*